

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-289801

(43)Date of publication of application : 14.10.1992

(51)Int.Cl. G02B 1/10
H01J 29/88

(21)Application number : 03-054371

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 19.03.1991

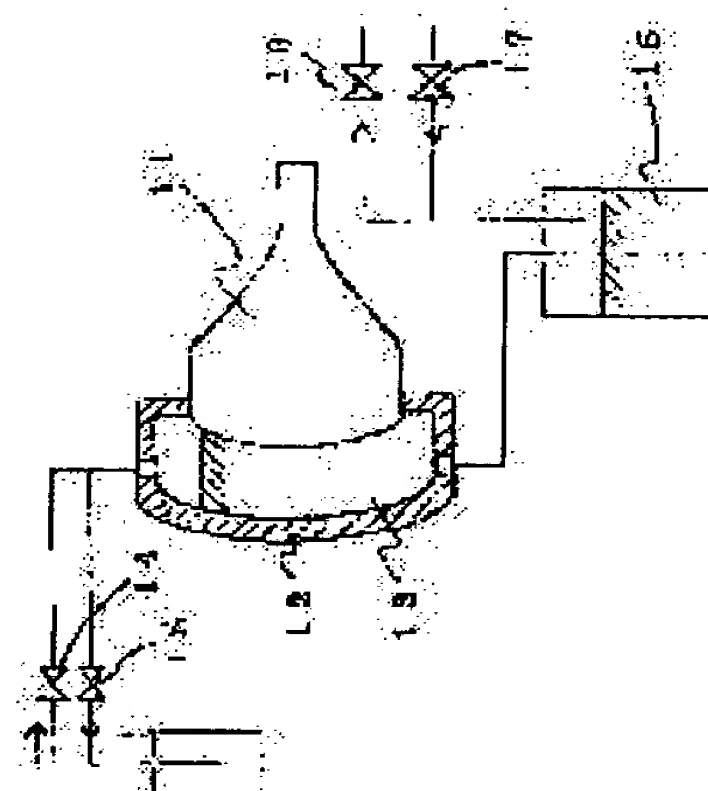
(72)Inventor : ENDO KIJU
ONO MASAHIKO
YAMADA TOSHIHIRO
KAWAMURA TAKAO
KAWAMURA HIROMITSU
OBARA KATSUMI

(54) TRANSPARENT PLATE, MANUFACTURE THEREOF, IMAGE DISPLAY PANEL, AND CATHODE-RAY TUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coating film capable of preventing static charge accumulation and reflection, reducing cost, and being applied to a large area by forming a film of ultra fine particulates on a substrate surface by causing an application solution containing the ultra fine particulates and binder to flow down at a specified speed.

CONSTITUTION: An application bath 12 is attached to a cathode-ray tube 11. An application solution in which ultra fine particulates are mixed is introduced in the space between the bath 12 and the surface of the cathode-ray tube 11. The application solution 13 introduced through a pressurizing valve 17 is made to overflow. Adjustment is made so that the solution 13 flows down over the surface of the cathode-ray tube at a specified speed by means of a pressure adjustment valve 14 and a leak valve 18. This permits the ultra fine particulates mixed in the solution 13 to be regularly arranged and applied to the cathode-ray tube surface. By mixing very fine particulates for preventing static charge accumulation and having a particulate diameter of 1/10 of the diameter of reflection preventing particulates at the same time in the solution 13, the static charge preventing ultra fine particulates are arranged in a mesh state among the reflection preventing ultra fine particulates.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-289801

(43) 公開日 平成4年(1992)10月14日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 2 B 1/10

H 0 1 J 29/88

識別記号

A 7820-2K

7371-5E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数46(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平3-54371

(22) 出願日 平成3年(1991)3月19日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 遠藤 喜重

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(72) 発明者 小野 雅彦

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(72) 発明者 山田 俊宏

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(74) 代理人 弁理士 高田 幸彦

最終頁に続く

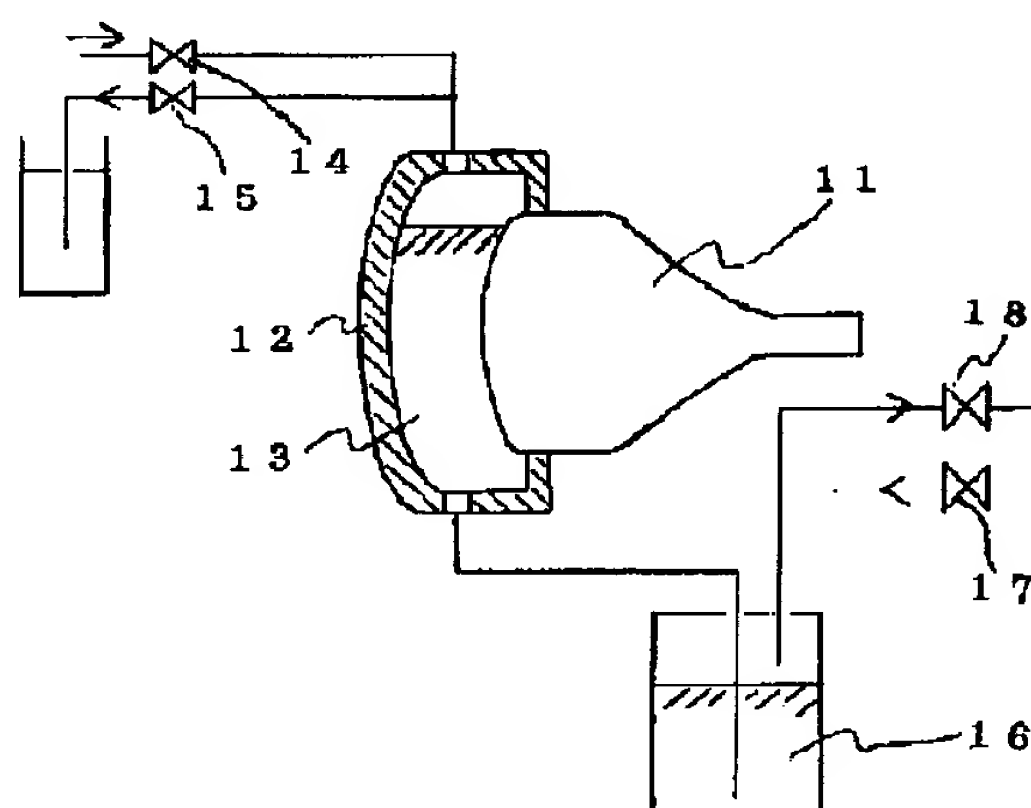
(54) 【発明の名称】 透明板の製造方法、透明板、画像表示板並びにブラウン管

(57) 【要約】

【目的】 本発明は帯電、反射防止に有効な超微粒子膜に係り、特に低コストでかつ大面積に適用できる超微粒子膜とこれを適用した陰極管などの画像表示板が、超微粒子による微小凹凸と網目状の膜が塗布液の上昇あるいは下降と言う簡単な方法により形成することにある。

【構成】 ブラウン管11の表面に塗布浴槽12を取付け、この浴槽に反射防止用の SiO_2 超微粒子と帯電防止用の SnO_2 超微粒子とを混合した塗布溶液13を満たしその後一定速度で塗布液を上昇あるいは下降させることにより達成される。

本発明の一実施例に係る装置の配置図(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成する透明板の製造方法において、前記超微粒子膜を形成すべき基板を容器に立てかけ、前記超微粒子とバインダーとを含む混合塗布溶液を前記容器内に導入し一定速度で該基板表面上に上昇あるいは下降させて該基板表面に超微粒子膜を形成することを特徴とする透明板の製造方法。

【請求項2】塗布液の上昇あるいは下降速度が10mm/s以下であることを特徴とする請求項1記載の透明板の製造方法。

【請求項3】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成する透明板の製造方法において、前記超微粒子膜を形成すべき基板を容器に立てかけ、前記超微粒子として帯電防止超微粒子、反射防止超微粒子及び／又は赤外線反射超微粒子を用い、該超微粒子とバインダーとを含む混合塗布溶液を前記容器内に導入し一定速度で前記基板表面上に上昇あるいは下降させて該基板表面に透明超微粒子膜を形成することを特徴とする透明板の製造方法。

【請求項4】塗布液の上昇あるいは下降速度が10mm/s以下であることを特徴とする請求項3記載の透明板の製造方法。

【請求項5】前記基板の前記容器への立てかけに代えて前記容器の側部にあけた穴から該基板面を露出させるようにしたことを特徴とする請求項1または3に記載の透明板の製造方法。

【請求項6】前記帯電防止超微粒子は SnO_2 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ の群から選ばれることを特徴とする請求項3または5記載の透明板の製造方法。

【請求項7】前記反射防止超微粒子は SiO_2 、 MgF_2 の群から選ばれることを特徴とする請求項3または5記載の透明板の製造方法。

【請求項8】前記赤外線反射超微粒子は SnO_2 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 の群から選ばれることを特徴とする請求項3または5記載の透明板の製造方法。

【請求項9】前記基板がガラスのとき、バインダーとして $\text{Si}(\text{OR})_4$ (Rはアルキル基)を使用し、アルカリ及び／又はフッ素で基板を前処理することを特徴とする請求項1、3または5記載の透明板の製造方法。

【請求項10】前記基板がプラスチックのとき、バインダーとして $\text{Si}(\text{OR})_4$ (Rはアルキル基)を使用し、前記プラスチック材に対する官能基を有するカップリング剤を併用し、更にアルカリ及び／又はフッ素で基板を前処理することを特徴とする請求項1、3または5記載の透明板の製造方法。

【請求項11】前記プラスチック材がアクリル樹脂のとき、前記カップリング剤は γ -メタクリルオキシプロピ

ルトリメトキシシランとしたことを特徴とする請求項10記載の透明板の製造方法。

【請求項12】前記プラスチック材がエポキシ樹脂のとき、前記カップリング剤は γ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシランとしたことを特徴とする請求項10記載の透明板の製造方法。

【請求項13】前記基板の両面に前記超微粒子膜を形成することを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の透明板の製造方法。

【請求項14】前記基板の片面のみに前記超微粒子膜を形成することを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の透明板の製造方法。

【請求項15】前記超微粒子として帯電防止用超微粒子と反射防止用超微粒子を併用し、該帯電防止用超微粒子の粒径 D_1 と該反射防止用超微粒子の粒径 D_2 との比 D_1/D_2 が少なくとも1/10以下であることを特徴とする請求項3または5記載の透明板の製造方法。

【請求項16】前記反射防止用超微粒子が粒径100～150nmの SiO_2 超微粒子であることを特徴とする請求項7または15に記載の透明板の製造方法。

【請求項17】前記帯電防止用超微粒子が10nm以下の酸化スズ化合物であることを特徴とする請求項6または15に記載の透明板の製造方法。

【請求項18】前記反射防止用超微粒子の粒径 D_2 に対して2～3倍の粒径を持つ超微粒子を少なくとも全超微粒子量の20wt%以下混合させたこと特徴とする請求項7、15または16に記載の透明板の製造方法。

【請求項19】超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする塗布液を塗布することを特徴とする請求項1乃至18に記載の透明板の製造方法。

【請求項20】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記基板材に対する官能基を有するカップリング剤を前記超微粒子膜内に混在させ及び／又は超微粒子膜と透明基板との界面に存在させることを特徴とする透明板。

【請求項21】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記基板材に対する官能基を有するカップリング剤を前記超微粒子膜内に混在させ及び／又は超微粒子膜と透明基板との界面に存在させ、超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする塗布液を塗布することを特徴とする透明板。

【請求項22】超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、前記超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする層を形成することを特徴とする透明板。

【請求項23】前記超微粒子として帯電防止超微粒子、反射防止超微粒子及び／又は赤外線反射超微粒子を用い

ることを特徴とする請求項20乃至22のいずれかに記載の透明板。

【請求項24】前記帯電防止超微粒子は SnO_2 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ の群から選ばれることを特徴とする請求項23記載の透明板。

【請求項25】前記反射防止超微粒子は SiO_2 、 MgF_2 の群から選ばれることを特徴とする請求項23記載の透明板。

【請求項26】前記赤外線反射超微粒子は SnO_2 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 の群から選ばれることを特徴とする請求項23記載の透明板。

【請求項27】前記基板がガラスのとき、バインダとして $\text{Si}(\text{OR})_4$ を使用することを特徴とする請求項20乃至26記載の透明板。

【請求項28】前記基板がプラスチックのとき、バインダとして $\text{Si}(\text{OR})_3$ を使用し、前記プラスチック材に対する官能基を有するカップリング剤を併用することを特徴とする請求項20乃至26記載の透明板。

【請求項29】前記プラスチック材がアクリル樹脂のとき、前記カップリング剤はγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランとしたことを特徴とする請求項28記載の透明板。

【請求項30】前記プラスチック材がエポキシ樹脂のとき、前記カップリング剤はγ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランとしたことを特徴とする請求項28記載の透明板。

【請求項31】前記基板の両面に前記超微粒子膜を形成することを特徴とする請求項20乃至30のいずれかに記載の透明板。

【請求項32】前記基板の片面のみに前記超微粒子膜を形成することを特徴とする請求項20乃至30のいずれかに記載の透明板。

【請求項33】前記超微粒子として帯電防止用超微粒子と反射防止用超微粒子を併用し、該帯電防止用超微粒子の粒径 D_1 と該反射防止用超微粒子の粒径 D_2 との比 D_1/D_2 が少なくとも $1/10$ 以下であることを特徴とする請求項23記載の透明板。

【請求項34】前記反射防止用超微粒子が粒径 $100 \sim 150 \text{ nm}$ の SiO_2 超微粒子であることを特徴とする請求項23、25または33に記載の透明板。

【請求項35】前記帯電防止用超微粒子が 10 nm 以下の酸化スズ化合物であることを特徴とする請求項23、24または33に記載の透明板。

【請求項36】前記反射防止用超微粒子の粒径(D_2)に対して $2 \sim 3$ 倍の粒径を持つ超微粒子を少なくとも全超微粒子量の $20 \text{ wt} \%$ 以下混合させたこと特徴とする請求項23、25、33または34に記載の透明板。

【請求項37】前記基板の超微粒子膜形成面が曲率を有することを特徴とする請求項20乃至36いずれかに記

載の透明板。

【請求項38】請求項1乃至19のいずれかに記載の方法によりその透明基板の表面に超微粒子膜を形成したことを特徴とする画像表示板。

【請求項39】請求項20乃至37のいずれかに記載の透明板をその透明基板の表面に適用したことを特徴とする画像表示板。

【請求項40】請求項1乃至19のいずれかに記載の方法によりその透明基板の表面に超微粒子膜を形成したことを特徴とする画像表示板保護板。

【請求項41】請求項20乃至37のいずれかに記載の透明板をその透明基板の表面に適用したことを特徴とする画像表示板保護板。

【請求項42】請求項38若しくは39記載の画像表示板又は請求項40若しくは41記載の保護板を備えてなることを特徴とするブラウン管。

【請求項43】容器側面の開口部から該容器内にブラウン管の透明基板面を露出させ、超微粒子とバインダーとを含む混合塗布溶液を前記容器内に導入し一定速度で該基板表面上に上昇あるいは下降させて該基板表面に超微粒子膜を形成することを特徴とするブラウン管の製造方法。

【請求項44】請求項20乃至37のいずれかに記載の透明板を備えてなることを特徴とする液晶パネル。

【請求項45】請求項20乃至37のいずれかに記載の透明板を備えてなることを特徴とする自動車用窓ガラス。

【請求項46】容器側面の開口部から該容器内に自動車用窓ガラスの透明基板面を露出させ、超微粒子とバインダーとを含む混合塗布溶液を前記容器内に導入し一定速度で該基板表面上に上昇あるいは下降させて該基板表面に超微粒子膜を形成することを特徴とする自動車用窓ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は透明板とその製造方法、並びにこれを応用した画面表示面板及びブラウン管（陰極管）等とこれらの製造方法に係り、特に画像表示板の帯電、反射防止膜として有効に機能し得る超微粒子を利用した透明板とその製造方法、並びにこれを応用した画面表示面板及びブラウン管（陰極管）等とこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】透明性板表面の反射率を低減する膜（反射防止膜）は古くから研究されておりカメラ、メガネなどのレンズに利用されてきた。現在は、VDT（ビジュアル・ディスプレイ・ターミナル）の反射光を低減するための反射防止フィルタなどに用いられている。反射防止膜には様々なものが考えられているが、現在利用されているものは主に多層膜と不均一膜である。

【0003】多層膜は透明性板表面に低屈折率物質と高屈折率物質とを交互に少なくとも三層積層した構造であり、その反射防止効果は各層感での光学的干渉作用の総合効果である。多層膜に関してはフィジックス・オブ・シン・フィルムの2号(1964年)243頁~284頁(Physics of Thin Films 2, (1964) p. 243~284)に論じられている。

【0004】また、膜厚方向に屈折率分布を持つ不均質膜は、膜の平均屈折率が基板ガラスよりも低い場合に反射防止膜となる。不均質膜は透明性板表面を多孔質化したものが一般的である。

【0005】ガラス表面に島上の金属蒸着膜を形成後、スパッタエッチングにより微細な凹凸を形成して不均質膜を作り、反射率を低減する方法がアプライド・フィジックス・レター36号(1980)の727頁から730頁(Apl. Phys. Lett., 36 (1980) p. 727~p. 730)において論じられている。またソーダガラスを SiO_2 過飽和の H_2SiF_6 溶液に浸漬し、表面を多孔質化して反射率を低減する方法がソーラ・エネルギー、6号(1980年)の28頁から34頁(Solar Energy 6 (1980) p. 28~p. 34)において論じられている。

【0006】一方、陰極管においてはガラス面の帯電防止のために導電性膜を形成するとともに反射防止の工夫も要求されている。

【0007】ところで、ブラウン管などの陰極管の全面パネル表面(画像表示版)が帯電することが知られているが、その理由は図4に示すごとく、通常ブラウン管41の内面42に塗布されている蛍光体43の上に薄く均一なアルミニウムを蒸着しているがそのアルミニウム膜44に高電圧が印加されると、その印加時及び遮断時にブラウン管前面パネル45に静電誘導により帯電現象を*

$$R_a = 1 -$$

$$\frac{4 n_0 n_1 n_2 n_3}{(n_1 n_3 + n_0 n_2)^2 - (n_1^2 - n_0^2)(n_2^2 - n_3^2) \sin^2 \delta a / 2}$$

$$\text{但し、} \delta a = 2\pi / \lambda (n_1 + n_2) \cdot d a \quad \dots\dots\dots (\text{数1})$$

【0014】

$$R_b = 1 -$$

$$\frac{4 n_2 n_3^2 n_4}{n_3^2 (n_2 + n_4)^2 - (n_2^2 - n_3^2)(n_3^2 - n_4^2) \sin^2 \delta b / 2}$$

$$\text{但し、} \delta b = 2\pi / \lambda (2 n_3) \cdot d b \quad \dots\dots\dots (\text{数2})$$

【0015】また超微粒子の存在しない部分の反射率を R_c としたとき、合計の反射率 R は超微粒子の存在しない部分の面積比を α として式(数3)で示すことができる。

*起こすことによる。

【0008】このような表示管表面での帯電防止にさらに反射防止をかねて帯電、反射防止膜を形成させる方法特開昭61-51101号公報に開示されている。この場合にはまずガラス基板に真空蒸着法、スパッタリング法などの物理的气相法あるいは化学的气相法などにより、導電性膜を形成し、その上に反射防止膜を形成するようになっていた。

【0009】

10 【発明が解決しようとする課題】上記従来技術は形成方法がスパッタリング、真空蒸着法に限られ、かつ膜厚の高精度制御が必要であるため、コストが高く大面積の基板への適用が困難であるという問題があった。

【0010】特に従来技術は、導電性膜と反射防止膜をそれぞれ形成する2層構造であり、生産性、価格の点で問題があった。また膜焼成温度が低温に限定されるブラウン管などの表示管表面に膜形成する場合には膜強度、反射特性に問題があった。

20 【0011】また超微粒子を利用した反射膜の場合は、超微粒子が高密度に規則正しく基板上に配列されたときに最も小さな反射率が得られる。

【0012】図5は超微粒子が整然と規則正しく透明性板基板上に塗布された場合の断面模式図を示す。46は超微粒子、47は樹脂層、48は基板である。この場合、 n_0 は空気屈折率、 n_1 は空気側の超微粒子 $d a$ 層の屈折率、 n_2 は $d a$ 層の超微粒子側の屈折率、 n_3 は超微粒子とバインダーとで形成される層の屈折率、 n_4 は透明性板の屈折率とすると $d a$ 層の反射率 $R a$ は式(数1)で、 $d b$ 層の屈折率 $R b$ は式(数2)でそれぞれ示すことができる。

【0013】

【数1】

【数2】

【0016】

$$R = (1 - \alpha) (R_a + R_b) + \alpha R_c \dots\dots\dots (数3)$$

通常、ガラス体と同様のバインダを用いた場合には R_c は4.2%である。

【0017】 R_a は、 $n_0=1.0$ 、 $n_1=1.10$ 、 $n_2=1.38$ 、 $n_3=1.47$ と仮定すると、 $\lambda=550$ nmで約0.19%となる。また R_b は透明性板をガラスとすると、 $n_c=1.53$ 、他の屈折率は R_a の場合と同一と仮定すると、 $\lambda=550$ nmで約0.04%となる。

【0018】従って $(R_a + R_b) \ll R_c$ であり、 α が小さいほど反射率は小さくなることがわかる。言い替えると超微粒子を規則正しく緻密に塗布した場合に最も反射率が小さくなることになる。

【0019】本発明者等は、先に超微粒子を反射防止膜に適用することを提案したが、更に鋭意検討した結果、塗布液を基板表面上を一定速度で上昇あるいは下降することにより塗布液に混合されている超微粒子が基板上に規則正しく配列、塗布され、理論値に近い低反射率が得られることを見出した。

【0020】またこの場合、反射防止用超微粒子の粒径に対して $1/10$ 以下の粒径を持つ帯電防止用超微粒子を塗布溶液に同時に混合することにより、反射防止用超微粒子間の空隙に帯電防止用超微粒子が網目状に配列されて導電性膜になることを見出した。

【0021】本発明の目的は低コストでかつ大面積に適用できる帯電、反射防止膜とこれを適用した画像表示板を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記目的は、超微粒子が均一に分散された塗布溶液を、基板表面側に設置された浴槽内に充たした後、一定速度で引き抜くかあるいは一定速度で浴槽内に充たしていくことにより達成される。

【0023】本発明の透明板の製造方法は、超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成するに際して、超微粒子膜を形成すべき基板を容器に立てかけ、超微粒子とバインダーとを含む混合塗布溶液をこの容器内に導入し一定速度で基板表面上を上昇あるいは下降させて基板表面に超微粒子膜を形成することを特徴とする。

【0024】本発明の透明板は、超微粒子群と各超微粒子間隙を充填するバインダーとによる超微粒子膜を透明基板上に形成した透明板において、基板材に対する官能基を有するカップリング剤を前記超微粒子膜内に混在させ及び／又は超微粒子膜と透明基板との界面に存在させること、及び／又は超微粒子の塗膜のさらにその上にケイ酸エチルを主成分とする塗布液を塗布することを特徴とする。

【0025】本発明の画像表示板や画像表示板保護板は、上記要領で作成した透明板をその透明基板の表面に

適用し、或いは直接画像表示板の表面に上記要領で超微粒子膜を形成したことを特徴とする。

【0026】本発明のブラウン管は上記画像表示板や画像表示板保護板を備えてなることを特徴とする。尚、本発明は同じ要領にて他の陰極線管や液晶表示装置、自動車用窓ガラス、各種透明保護体、メガネレンズなど種々の応用品に適用できる。

10 【0027】本発明のブラウン管の製造方法は、容器側面の開口部から該容器内にブラウン管の透明基板面を露出させ、超微粒子とバインダーとを含む混合塗布溶液を前記容器内に導入し一定速度で該基板表面上を上昇あるいは下降させて該基板表面に超微粒子膜を形成することを特徴とする。

20 【0028】本発明の自動車用窓ガラスの製造方法は、容器側面の開口部から該容器内に自動車用窓ガラスの透明基板面を露出させ、超微粒子とバインダーとを含む混合塗布溶液を前記容器内に導入し一定速度で該基板表面上を上昇あるいは下降させて該基板表面に超微粒子膜を形成することを特徴とする。

【0029】

【作用】一般に超微粒子を混合していない塗布溶液を用いて、ディッピング法により膜形成を行った場合、膜厚 t と引上げ速度 v との間には次の式(数4)が成り立つことが知られている。

$$【0030】 t = K (\eta v / \rho g)^{0.6} \dots\dots\dots (数4)$$

ここに η は溶液の粘度、 ρ は溶液の密度、 g は重力加速度、 K は定数である。

30 【0031】一方、本発明者等は、超微粒子混合塗布液を一定速度で基板表面上を上昇あるいは下降させた場合、図6に示すようにある引上げ速度までは超微粒子が一層配列された膜となり、それ以上では二層乃至三層構造の膜となることを見出した。したがって反射防止機能用超微粒子として粒径 D_2 の超微粒子を混合した場合一層配列の速度範囲内では見かけの膜厚は D_2 となる。この時の臨界速度は 10 mm/s 程度である。

40 【0032】またブラウン管の様に複雑な形状をした基板表面に通常のディッピング法により膜を塗布することは非常に困難であるが、本発明法ではブラウン管表面に塗布液が入る浴槽を設け、この浴槽内で塗布液を一定速度で上昇あるいは下降させることにより塗膜を簡便に形成することができる。

50 【0033】混合超微粒子により膜を形成すると、それぞれの超微粒子はそれぞれの機能を発揮する。例えば多量成分の超微粒子を反射防止機能成分とすれば主に表面の粗さが功を奏して低反射機能を発揮する。またもう一方の少量超微粒子が、反射防止機能超微粒子の粒径に対して $1/10$ 以下の粒径を持つ導電性機能成分とすれば網目状に凝集する効果により導電性を発揮する。このよ

うにして本発明の方法によって反射と帯電とを防止する二つの特性を有する膜が一回の塗布により得られる。

【0034】さらにこの混合塗布液に多量成分超微粒子の粒径に対して2〜3倍の粒径を持つ超微粒子を加えると、この超微粒子が島状に配列される。この状態はこの比較的大きな超微粒子があたかも反射防止機能超微粒子の海の中に転々と存在する如くである。

【0035】この間隔は約1〜2 μ m程度であるので、この膜が機械的な摩擦力を受けた時にはこの大きな超微粒子に点接触し、反射防止機能超微粒子には接触しないため光学的特性は全く変化しない。換言すれば摩擦力に対する膜の光学の強度が著しく向上する。また同様の理由により、油等の汚れに対する落ち易さも向上する。

【0036】通常、サブミクロンオーダーの凹凸表面に人間が手で触れた場合、指紋が膜に転写され、アルコールなどで洗浄してもなかなか落ちないが、この比較的大きな超微粒子を混合して島状に配列することにより、指紋が膜に転写されにくくなると同時に、仮に転写された場合でも簡単に拭い去ることができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例につき図面に従って説明する。先ず本発明の構成要件につき分説する。

【0038】(超微粒子) 超微粒子の機能は透明性、透光性に支障のない限り特に限定はされないが、平均粒径としては0.1 μ m以下のものをいう。代表的な機能は帯電防止、反射防止及び／又は赤外線反射である。

【0039】帯電防止超微粒子は SnO_2 (酸化スズ)、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ (酸化アンチモン)、 In_2O_3 (酸化インジウム)、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ の群から選ばれることが望ましい。反射防止超微粒子は SiO_2 (二酸化ケイ素)、 MgF_2 (フッ化マグネシウム) の群から選ばれることが望ましい。また赤外線反射超微粒子は SnO_2 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 (酸化チタン)、 ZrO_2 (酸化ジルコニウム) の群から選ばれることが好ましい。

【0040】上記反射防止用超微粒子の平均粒径は100〜150nmが望ましい。 SiO_2 等は100nmより小さな粒径では形成された膜の最外表面が平坦になりすぎて十分な反射防止効果が得られない恐れがあり、一方150nmより大きな粒径では反射防止効果は充分得られるが、拡散反射が大きくなり、その結果白濁すると同時に解像度が低下する恐れがあるからである。従って反射防止用超微粒子の粒径は100〜150nmが好ましい。尚、 SiO_2 や MgF_2 等の反射防止用超微粒子材料はいずれもその屈折率が1.50以下である。

【0041】帯電防止用超微粒子の平均粒径は10nm以下が望ましい。また、帯電防止用超微粒子は2種以上併用してもよい。反射防止用超微粒子と併用する場合の帯電防止用超微粒子の粒径は、反射防止用超微粒子の粒径に対して1/10以下が望ましい。すなわち粒径の異

なる2種類の微粒子を混合した溶液を塗布した場合、粒径比が1/10以内では比較的良く分散されるが、1/10以上では分散されずに粒径の小さな微粒子は網目状に凝集するからである。

【0042】このことから帯電防止用超微粒子の粒径が反射防止用超微粒子粒径の1/10以内では、導電性がなくなる程度まで良く分散されてしまい、その結果帯電防止機能を発揮しない。一方、その粒径比が1/10以上では網目状に凝集するので導電性膜となり、帯電防止機能を良く発揮する。本発明の場合、反射防止用超微粒子の適正粒径は100〜150nmであるので、このことから帯電防止用超微粒子の適正粒径は10nm以下が望ましい。

【0043】また反射防止用超微粒子と帯電防止用超微粒子との構成割合は、帯電防止用超微粒子が全超微粒子量の10%以上であることが好ましい。尚、この量が50%以上になると反射防止機能の低下をきたす恐れがあり、50%以下に調整する必要がある。

【0044】また同様の理由により、反射防止用超微粒子の粒径に対して2〜3倍の粒径を持つ超微粒子を少なくとも全超微粒子量の20重量%以下混合させることが望ましい。

【0045】赤外線反射機能或いは電磁遮断機能或いは透明導電性機能を有する超微粒子としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 などの金属酸化物或いはこれらの混合物などが挙げられる。この中で $\text{SnO}_2 + 10$ 重量% Sb_2O_3 、或いは $\text{In}_2\text{O}_3 + 5$ 重量% SnO_2 は導電特性と赤外線反射特性が優れているので好ましい。膜厚は0.2〜0.5 μ m、粒径は0.01〜0.05 μ mが望ましい。

【0046】(透光性基板) 透光性基板としてはガラス板でもプラスチック板でも差し支えない。プラスチック板としては主成分が例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ウレタン、アクリル、フェノール、エポキシ、メラミン、ナイロン、ポリイミド、ポリカーボネート、ブチル、エポキシフェノール、塩化ビニル、ポリエステル等のものが挙げられる。尚、基板の超微粒子形成面は平板状はもちろんのこと、ブラウン管のように曲率を有していても良い。また超微粒子形成面は片面でも両面でも差し支えない。

【0047】(前処理) 基板との濡れ性を考慮するならば、アルカリ処理やフッ素処理等の前処理が好ましい。

【0048】(塗布方法) 塗布液の上昇あるいは下降速度は10mm/s以下が望ましい。基板は容器内に立てかけるか、或いはこれに代えて容器の側面部にあけた穴から基板面を露出させてもよい。後者の方法はブラウン管など製品形状がほぼ出来上がったものに超微粒子膜を形成するのに特に適している。

【0049】塗布面の加熱処理としては炉中で50〜200℃焼成するのが実用的であるが高圧水銀灯等を用い

て紫外線により短時間に焼成しても良い。

【0050】以上はディッピング方法の1例で説明したが、プラスチック基板への塗布方法や膜表面の均質さを問わないなら、このディッピング法に限らず他のディッピング法やスピニング法、スプレー法、或いはこれらの組合せやこれらとディッピング法との組合せも有効である。

【0051】更に超微粒子の塗膜の上にケイ酸エチルを主成分とする塗布液を塗布することも有効である。層の数は1層でも必要により2層以上でも良い。

【0052】(塗布溶液) 本発明の超微粒子膜の形成には、所定の超微粒子にバインダーや必要に応じてカップリング剤、その他添加物を加えた塗布溶液を用いる。

【0053】透光性板がガラス体のときはバインダーとして $\text{Si}(\text{OR})_4$ (但しRはアルキル基)を使用することが好ましく、透光性板がプラスチックのときはバインダーとして $\text{Si}(\text{OR})_x$ ($x=2\sim4$ 、特に好ましくは3)を使用することが好ましい。更に透光性板がプラスチックのときはこのプラスチック材に対する官能基を有するカップリング剤を併用することが望ましい。

【0054】透光性板がガラス体の場合には $\text{Si}(\text{OR})_4$ (但しRはアルキル基)を溶解したアルコール溶液に、透光性板がプラスチックの場合にはこの高分子体と容易に反応する官能基と $\text{Si}(\text{OR})_x$ ($x=2\sim4$ 、特に好ましくは3)を保有するシランカップリング剤、或いは上記 $\text{Si}(\text{OR})_4$ とシランカップリング剤との混合溶液を溶解したアルコール溶液に超微粒子を分散させる。

【0055】この溶液を透光性板上に前記方法により塗布した後、この塗布面を加熱(或いは焼成)して膜形成を行う。この加熱処理により前記 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、或いはシランカップリング剤は分解して SiO_2 等夫々超微粒子と基板との接着剤としての役目を果たす。

【0056】 $\text{Si}(\text{OR})_4$ のRとしては一般に炭素数1~5のアルキル基が好ましい。一方シランカップリング剤は透光性板の高分子材料によって適宜選択する必要がある。

【0057】例えば主成分がポリエチレン、ポリプロピレン、ウレタン、アクリル等の場合にはビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤が有効である。またフェノール、エポキシ、メラミン、ナイロン、ポリイミド、ポリカーボネートの場合にはγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドオキシプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤が有効である。更にブチル、エポキシフェノール、塩化ビニル、ポリエステルの場合にはβ, 3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、γ-グリシドオキシプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤が有効である。

【0058】また $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルイハシランカップリング剤を溶解させるためのアルコールは、上記Rの炭素数の増加と共に混合アルコール溶液の粘性が高くなるので作業性を考慮して粘性が高くなりすぎないように適宜アルコールを選択すれば良い。一般に使用可能なアルコールとしては炭素数が1乃至5のアルコールが挙げられる。

【0059】さらに上記の膜には、帯電防止効果を付与するために周期律表第II族、第III族金属の塩を添加して使用しても良い。代表的な例としてはアルミニウムの塩酸塩や硝酸塩、硫酸塩及びカルボン酸塩が挙げられる。

【0060】更に $\text{Si}(\text{OR})_4$ が分解するために水及び触媒として鉱酸、例えば硝酸などを加えて塗膜用溶液を調整しても良い。

【0061】以下、本発明をブラウン管の前面パネル表面に(ガラス面板)に適用した例を示す。

【0062】図1は本発明の装置例を示す。図1において11はブラウン管、12は塗布浴槽、13は塗布溶液、14は加圧調整用バルブ、15はオーバーフロー用のバルブ、16は溶液タンク、17は溶液供給加圧バルブ、18はリーク用バルブである。

【0063】かかる構成において、ブラウン管11に塗布浴槽12を取り付けた。この場合塗布浴槽12の取付け面には、塗布過程で塗布液及び加圧ガスが漏れないようにパッキンあるいはOリングが施されており、かつ作業性を考慮してブラウン管を挿入するだけでシールできるようになっている。

【0064】次に超微粒子が混合された塗布溶液を塗布浴槽12とブラウン管表面との間に形成された空間に導入した。この塗布液の導入は、まずオーバーフロー用バルブ15及び溶液供給加圧バルブ17を開にした。

【0065】この操作により溶液タンク16に充填されている塗布溶液13を加圧してブラウン管表面上に満たし、一部をオーバーフローバルブ15から予備タンクに入れた。このことによりブラウン管表面上あるいは経路上に付着しているゴミ等をオーバーフローさせた溶液と共に予備タンクに排出することができた。

【0066】次にオーバーフロー用バルブ15及び溶液供給加圧バルブ17を閉にした後、加圧調整用バルブ14とリーク用バルブ18を開にするとブラウン管表面に満たされている塗布溶液13は溶液タンク16に戻された。この場合、加圧調整用バルブ14に加えるガス圧力とリーク用バルブ18の開閉度とによって、塗布溶液13がブラウン管表面上を一定速度で下降する速度を調整することができた。

【0067】次にこの塗布溶液の混合方法について述べる。まずエチルシリケート $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ をエタノールに溶解し、さらに加水分解のための H_2O と、触媒としての HNO_3 とを添加した溶液を作り、この溶

液に粒径120nmのほぼ球形の SiO_2 超微粒子を重量%で10%と、粒径6nmの SnO_2 超微粒子を重量%で2%添加する。このとき充分分散するように溶液のPHを調整する。

【0068】次にこの溶液を上記方法によりブラウン管表面に滴し、1.0mm/sの速度で塗布液を降下して塗布を行った。その後、150℃で30分間空气中で焼成し、エチルシリケート $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ を分解した。溶液に添加した SiO_2 超微粒子は、分解して出来た SiO_2 がバインダの役目を果たすので、お互いに強固に接着されると同時に、ブラウン管表面とも強固に接着、固定される。この方法により、ブラウン管表面には超微粒子による均一な連続した凹凸を形成することができた。

【0069】この膜を形成したブラウン管表面に入射角5°で光を入射させ、反射率を測定した結果、図2に示すように波長550nmにおいて0.08%の低反射率が得られた。

【0070】一方、この膜の表面抵抗値を測定した結果約 $10^6 \Omega/\square$ であり、この帯電特性は図3に示す如くであって、参考として示した従来の特性と比較してほとんど帯電しないことが判った。

【0071】次に、本発明実施例の帯電防止低反射膜を消しゴム(ライオン社製、50-30タイプ)を用いて1Kgの荷重で50回擦った結果、反射率は0.1%程度変化しただけで、膜品質上は全く問題がなかった。

【0072】また上記溶液に、粒径300nmの超微粒子を全超微粒子含有量の10wt%を混合させ、同様の方法により塗布した結果、反射防止及び帯電防止効果は全く変わらなかったが、消しゴムテスト前後の反射率の変化は0.02%となり、機械的摩擦に対して強い膜が得られた。これは膜中に島状に分散した大きな超微粒子がバリアの役目を果たすことによる。

【0073】このような帯電、反射防止膜を形成するプロセスでは、完成したブラウン管に直接膜を形成することができ、また既存の $\text{Si}(\text{OR})_4$ アルコール溶液に SiO_2 超微粒子と SnO_2 超微粒子とを混合して塗布、焼成するだけでよく、フッ酸などの有害な薬品の使用は一切なく、品質一定でしかも低コストで製造することができる。

【0074】また上記実施例では、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ としてRがエチル基の例を示したが、前述のとおり $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ としたとき、 $n=1\sim5$ の範囲で実施可能でありnが大きくなる場合、溶液の粘性が少し高くなるので溶媒としては作業性を考慮してそれに応じたアルコールを選択すればよい。

【0075】以上のように、本実施例によれば、反射防止効果に優れ、かつ帯電防止機能を有する膜を形成した画像表示板が一回の塗布工程で形成することができる。しかも、本発明のこの面板は、フッ酸などの有害な処理

薬品を使用せず、簡単で安全なプロセスで製造でき、量産性に好適で、耐汚染性にも優れている。

【0076】他の実施例につき図7を用いて説明する。

【0077】図7は本発明の装置例を示す。図7において51は透明基板で複数枚を治具52に立てかけ塗布浴槽12内に納めている。第1実施例のブラウン管の透明基板がガラス板であったのに対し、透明基板51はプラスチック板である。

【0078】この場合塗布浴槽12の取付け面には、塗布過程で塗布液及び加圧ガスが漏れないようにパッキンあるいはOリングが施されている。

【0079】次に超微粒子が混合された塗布溶液を塗布浴槽12の空間に導入した。この塗布液の導入は、まずオーバーフロー用バルブ15及び溶液供給加圧バルブ17を開にした。この操作により溶液タンク16に充填されている塗布溶液13を加圧して塗布浴槽12内に満たし、一部をオーバーフローバルブ15から予備タンクに入れた。

【0080】次にオーバーフロー用バルブ15及び溶液供給加圧バルブ17を閉にした後、加圧調製用バルブ14とリーク用バルブ18を開にすると塗布浴槽12に満たされている塗布溶液13は溶液タンク16に戻された。この場合、加圧調製用バルブ14に加えるガス圧力とリーク用バルブ18の開閉度とによって、塗布溶液13が複数枚の透明基板51の各両面上を一定速度で下降する速度を調整することができた。

【0081】次にこの塗布溶液の混合方法について述べる。まずγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを含むエチルシリケート $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ をエタノールに溶解し、さらに加水分解のための H_2O と、触媒としての HNO_3 とを添加した溶液を作り、この溶液に粒径120nmのほぼ球形の SiO_2 超微粒子を重量%で10%と、粒径6nmの SnO_2 超微粒子を重量%で2%添加し、充分分散するように溶液のPHを調整した。

【0082】次にこの溶液を上記方法により塗布浴槽12内に滴し、1.0mm/sの速度で塗布液を降下して塗布を行った。その後、150℃で30分間空气中で焼成し、エチルシリケートを分解した。溶液に添加した SiO_2 超微粒子は、分解して出来た SiO_2 がバインダの役目を果たすので、お互いに強固に接着されると同時に、ブラウン管表面とも強固に接着、固定される。この方法により、ブラウン管表面には超微粒子による均一な連続した凹凸を形成することができた。

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、超微粒子による微小凹凸を簡単な塗布方法で形成できるため帯電、反射防止膜を低コストで製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る装置の配置図である。

15

【図２】本発明の超微粒子膜を反射防止膜に適用した場合の反射率特性図である。

【図3】本発明の超微粒子膜を帯電防止膜に適用した場合の帯電特性図である。

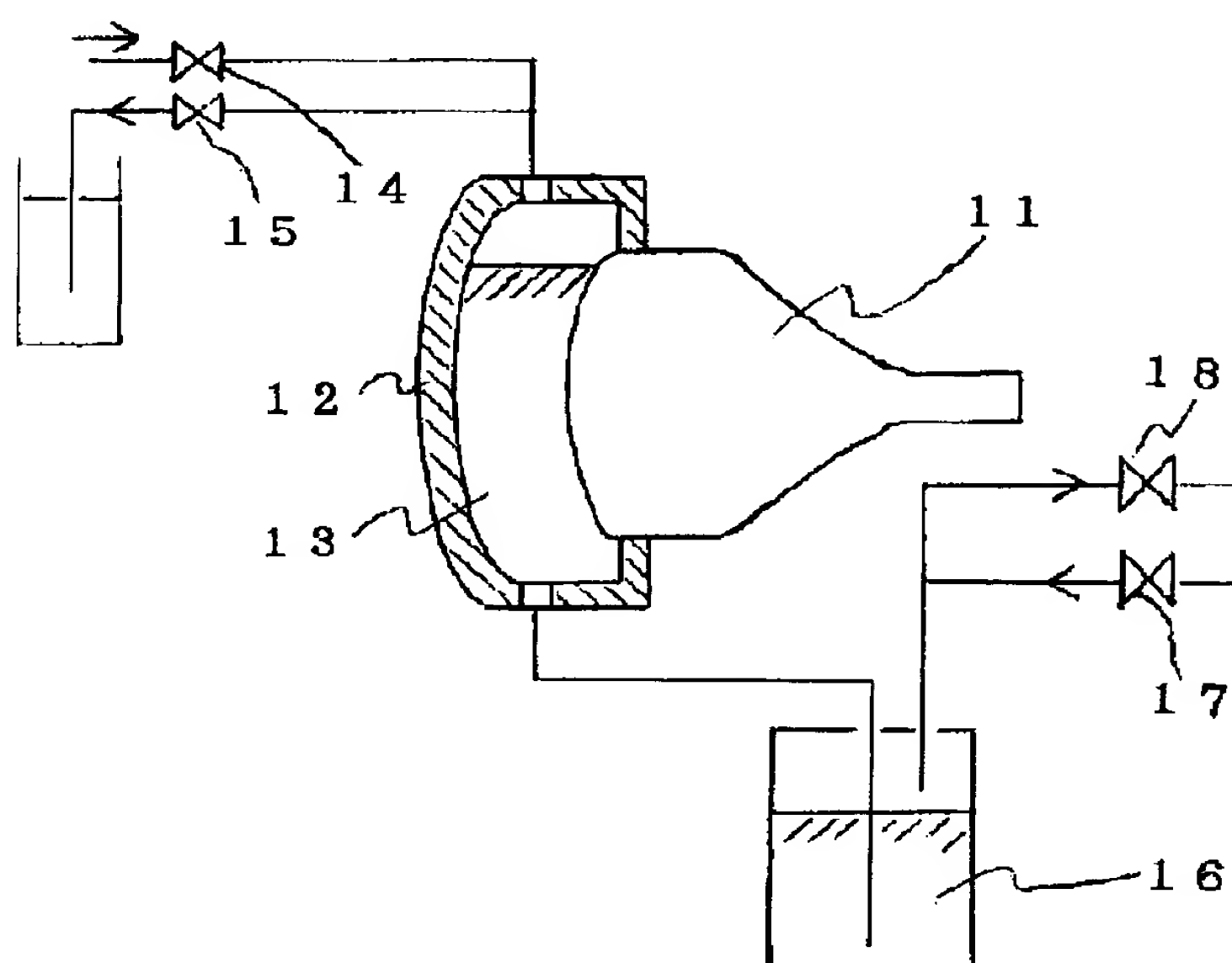
【図４】本発明の適用対象例である陰極管の一般的な断面図である。

【図 5】本発明の一実施例に係る超微粒子膜の断面模式図である。

【図 6】 本発明の一実施例に係る超微粒子膜の膜厚特性

【例 1】

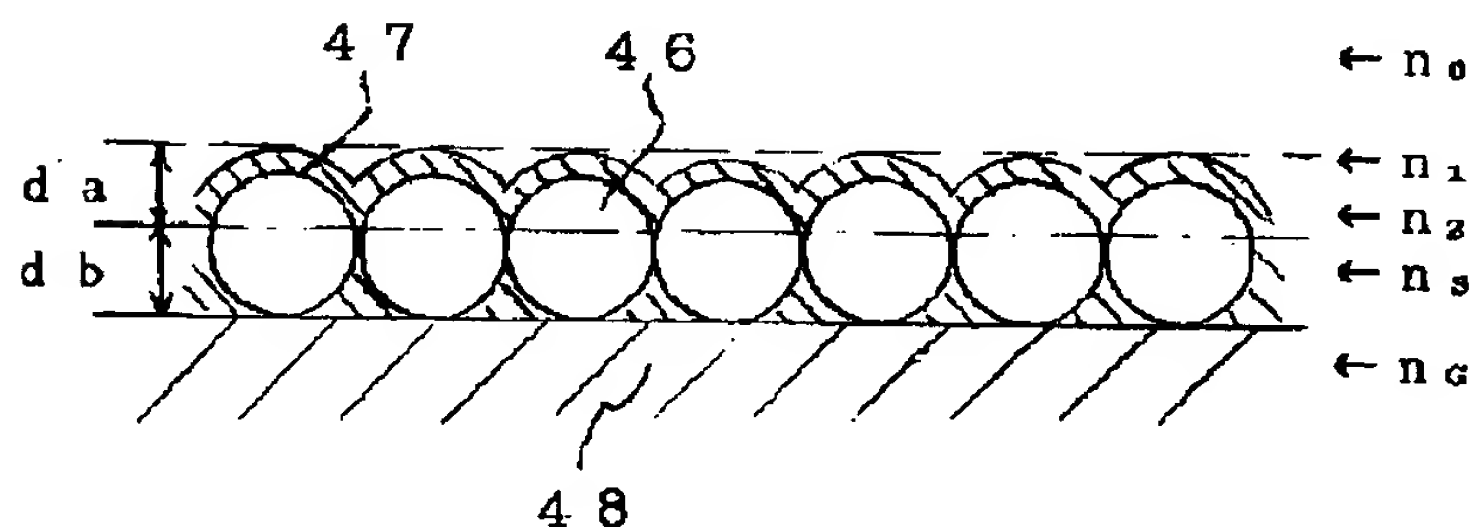
本発明の一実施例に係る装置の配置図（図１）



【图 5】

本発明の一実施例に係る超微粒子膜の

断面模式図 (図5)



16

図である。

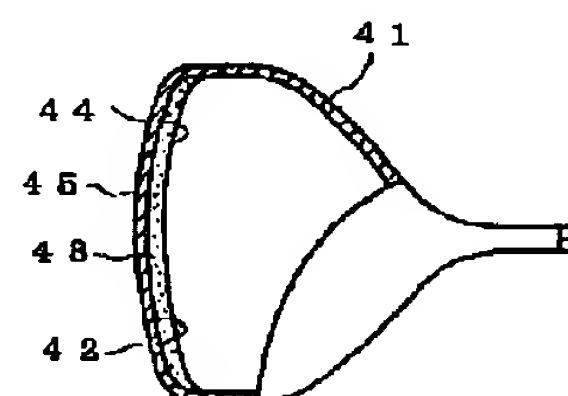
【図 7】本発明の他の実施例に係る装置の配置図である。

【符号の説明】

1 1…ブラウン管、1 2…塗布浴槽、1 3…塗布溶液、
1 4…加圧調整用バルブ、1 5…オーバーフロー用バル
ブ、1 6…溶液タンク、1 7…溶液供給加圧バルブ、1
8…リーク用バルブ。

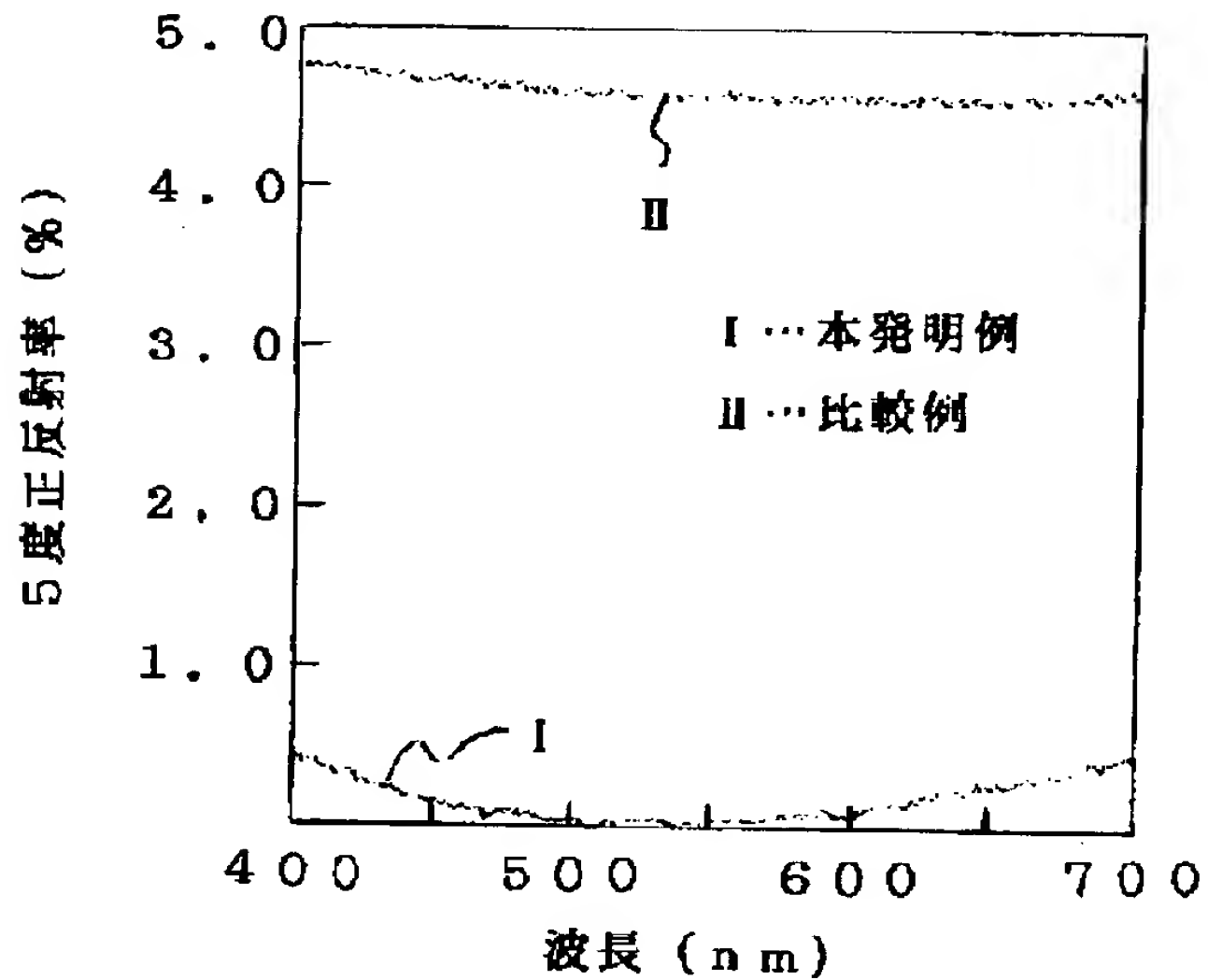
【例 4】

本発明の適用対象例である陰極管の
一般的な断面図（図４）



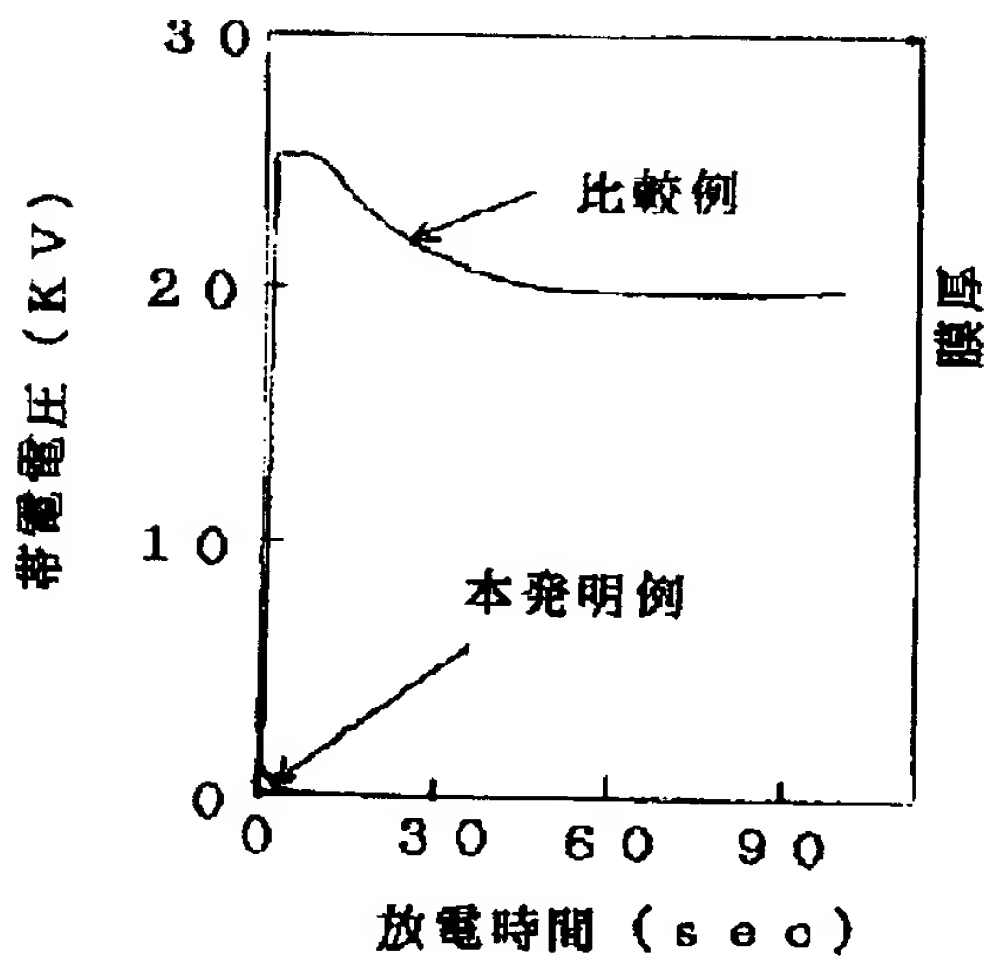
【図2】

本発明の超微粒子膜を反射防止膜に
適用した場合の反射率特性図(図2)



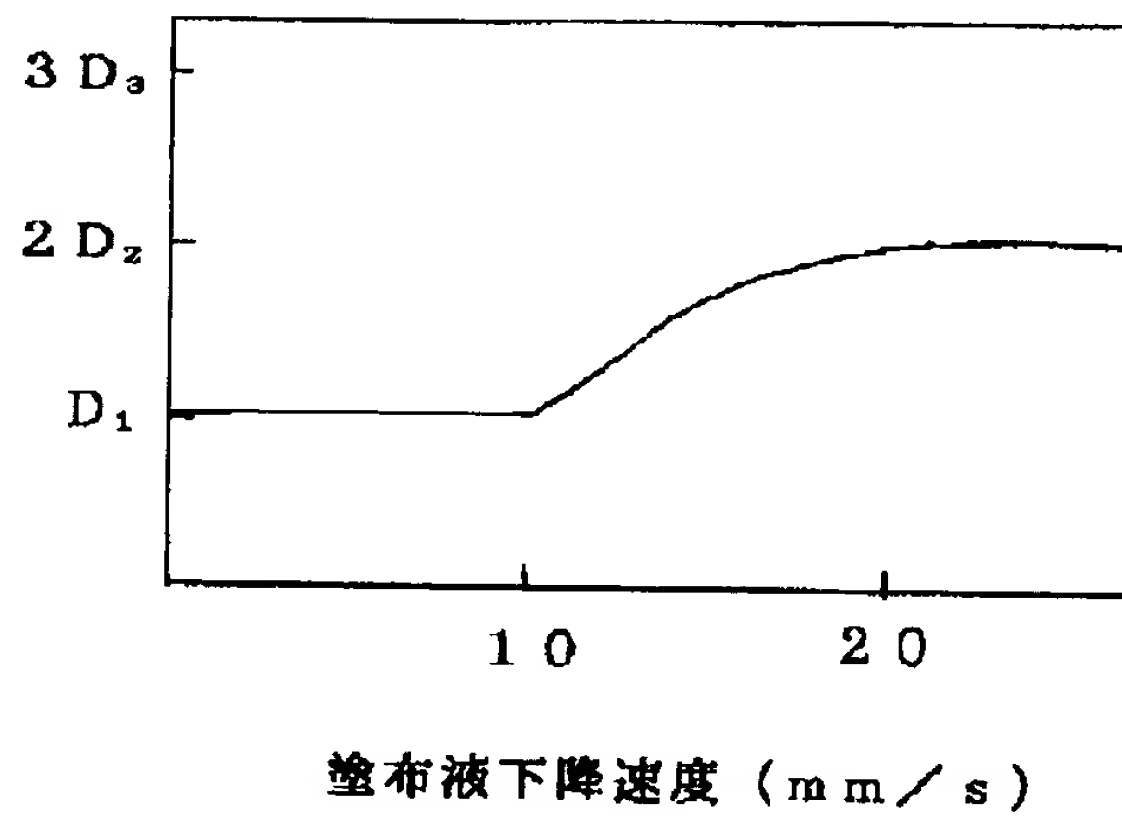
【図3】

本発明の超微粒子膜を帯電防止膜に
適用した場合の帯電特性図(図3)



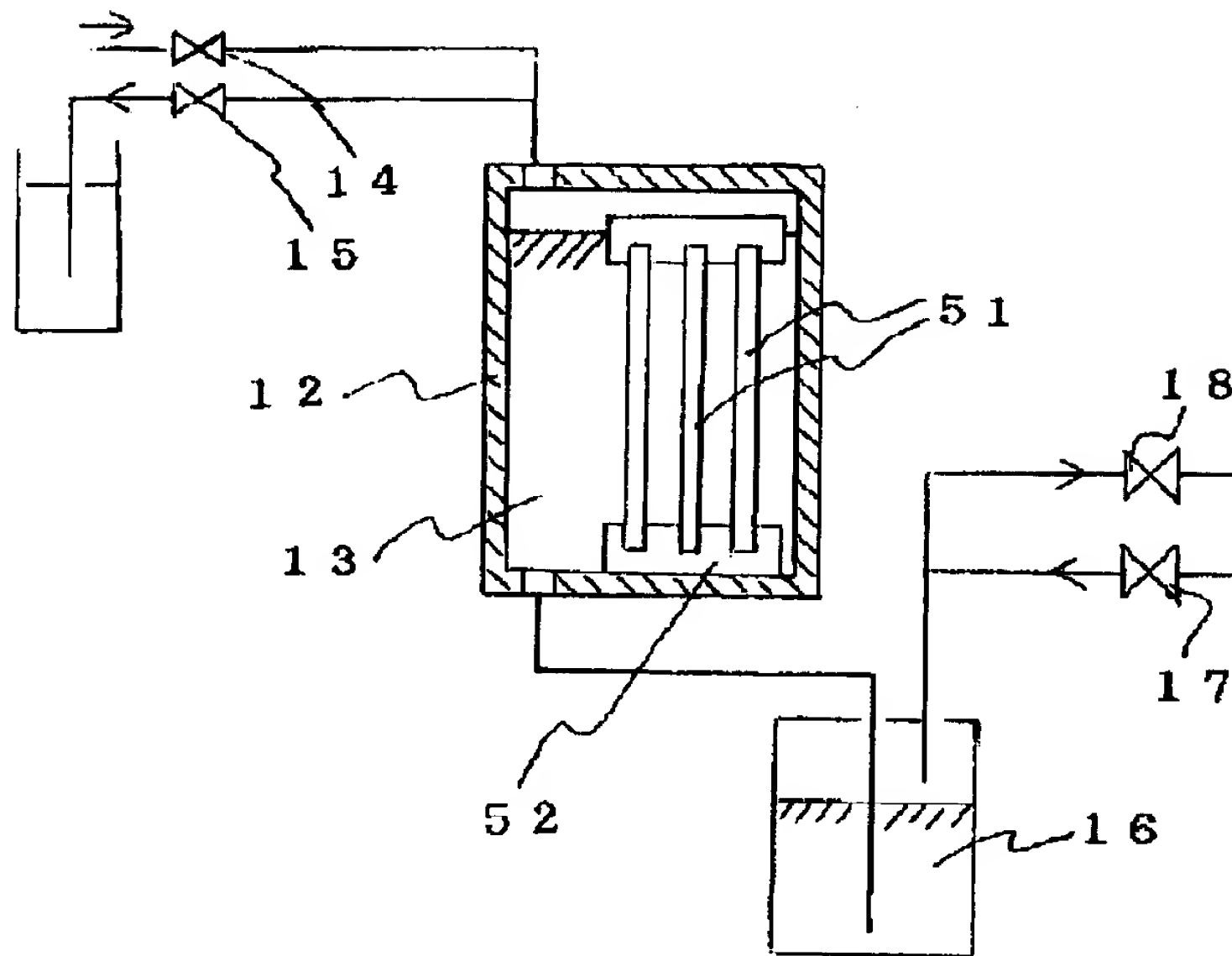
【図6】

本発明の一実施例に係る超微粒子膜の
膜厚特性図(図6)



【図7】

本発明の他の実施例に係る装置の配置図（図7）



フロントページの続き

(72)発明者 河村 孝男
 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
 製作所茂原工場内

(72)発明者 河村 啓澄
 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
 製作所茂原工場内

(72)発明者 小原 克美
 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
 製作所茂原工場内